

# Influência da Estrutura de Diferentes Copolímeros de Etileno e $\alpha$ -Olefinas na Funcionalização com Anidrido Maleico.

Carlota H. F. Maurano, Griselda B. Galland e Raquel S. Mauler

**Resumo:** A funcionalização de copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas com anidrido maleico (AM) foi realizada em solução de xileno com peróxido de dibenzofila (DBP) como iniciador. Foi estudado o efeito das diferentes estruturas dos copolímeros, como número e comprimento de ramificação, na incorporação do AM. A funcionalização também foi realizada em estado fundido utilizando-se um misturador Rheomix 600 e uma extrusora Rheocord 9000 da Haake. A funcionalidade foi determinada por titulometria de neutralização e os produtos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e por cromatografia de permeação em gel (GPC). A funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1-hexeno aumentou com o aumento do teor de comonômero e dos copolímeros com 1-octeno e 1-deceno aumentou com o aumento do teor de  $\alpha$ -olefina até um máximo, decrescendo e mantendo-se constante.

**Palavras-chave:** LLDPE funcionalizado, LLDPE-g-MA, anidrido maleico,  $\alpha$ -olefina.

## Introdução

As poliolefinas compõem uma classe muito importante dos polímeros comerciais. A apolaridade das cadeias alifáticas confere às poliolefinas características, como baixa absorção de corantes, baixa dispersão em compósitos e baixa miscibilidade em blendas com polímeros polares<sup>[1, 2]</sup>. A funcionalização, também chamada de graftização ou de enxertia, tem sido muito utilizada a fim de modificar as propriedades das poliolefinas, ampliando suas aplicações<sup>[3, 4]</sup>.

O anidrido maleico (AM) tem sido utilizado para modificar diversos polímeros, como polietilenos<sup>[5, 6]</sup>, polipropileno<sup>[7, 8]</sup>, EPDM<sup>[9]</sup>, EPR<sup>[10]</sup>, eicosano e esqualano<sup>[11]</sup> e elastômeros<sup>[12]</sup>. A enxertia de AM pode

ser realizada por diferentes métodos, como em solução<sup>[7]</sup>, em estado fundido<sup>[13]</sup>, em suspensão<sup>[12]</sup> e em estado sólido<sup>[14]</sup>.

A reação do AM com poliolefinas no estado fundido, na presença de peróxidos, é uma reação heterogênea, devido à insolubilidade do AM em hidrocarbonetos alifáticos. Pode resultar em ramificações de unidades individuais de AM na cadeia da poliolefina<sup>[5]</sup>, como também podem ocorrer reações laterais, como reticulação<sup>[15]</sup> e degradação<sup>[16]</sup>. A reação de acoplamento é responsável pela reticulação e conseqüente aumento da massa molecular da poliolefina. A reação de desproporcionamento é responsável pela formação de duplas ligações vinílicas no polímero<sup>[17]</sup>.

Carlota H. F. Maurano, Griselda B. Galland e Raquel S. Mauler, Instituto de Química - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS

A reação de funcionalização em polietileno de alta densidade segue um mecanismo onde a reação de extensão de cadeia é uma reação lateral favorecida pelo grande número de unidades CH<sub>2</sub><sup>[15]</sup>, que são sítios para formação de radical secundário. No caso do polietileno linear de baixa densidade é possível que também ocorra reação de cisão β devido ao alto teor de ramificação, como foi proposto para o mecanismo de incorporação de AM em polipropileno<sup>[18]</sup>. O mecanismo da reação de funcionalização de polipropileno consiste em uma primeira etapa na cisão homolítica do peróxido orgânico para produzir dois radicais, que podem abstrair um átomo de hidrogênio do polímero, gerando um macrorradical terciário. Na segunda etapa, o polipropileno macrorradical pode levar à cisão β ou à incorporação de AM. A cisão β é uma reação intramolecular rápida que parece ocorrer, predominantemente no estado fundido e na presença de peróxidos orgânicos<sup>[15,19]</sup>, mas a incorporação de AM antes da cisão parece ser preferencial<sup>[20]</sup>.

As poliolefinas modificadas com monômeros polares têm suas propriedades físicas e mecânicas modificadas, assim como as blendas compostas por estas poliolefinas, apresentam melhorias em diversas propriedades<sup>[21]</sup>. As poliolefinas modificadas podem atuar como agentes de compatibilização entre dois polímeros imiscíveis localizando-se na interface destes polímeros, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases. Também promovem a formação das partículas da fase dispersa das blendas e controlam o tamanho destas partículas<sup>[22]</sup>.

Este trabalho tem como objetivo estudar a modificação química de copolímeros de etileno e α-olefinas com anidrido maleico, avaliando o efeito dos tipos de α-olefinas e o teor de ramificação na reação de funcionalização e na massa molecular do polietileno.

## Experimental

### Materials

Foram utilizados doze copolímeros de etileno e α-olefinas, (1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno) obtidos no laboratório através de catálise metalocênica, e dois copolímeros comerciais, o Affinity e o Engage, da DOW Chemical. Dados de massas moleculares numérica (Mn) e ponderal (Mw) médias, e de distribuição de massas moleculares (Mw/Mn) dos copolímeros utilizados estão resumidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Copolímeros de etileno e α-olefinas

|                  | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | Mw/Mn |
|------------------|------------|------------|-------|
| 1-hexeno (% mol) |            |            |       |
| 5,4              | 40000      | 78000      | 1,9   |
| 7,7              | 28200      | 68800      | 2,4   |
| 11,9             | 29000      | 65000      | 2,2   |
| 19,3             | 19000      | 35000      | 1,8   |
| 1-octeno (% mol) |            |            |       |
| 2,8              | 31000      | 71000      | 2,2   |
| 4,1              | -          | -          | -     |
| 8,8              | 27000      | 67000      | 2,4   |
| 10 (Affinity)    | 39000      | 79000      | 2,0   |
| 17               | 25000      | 51000      | 2,0   |
| 24 (Engage)      | 61000      | 112000     | 1,8   |
| 1-deceno (% mol) |            |            |       |
| 1,6              | 53000      | 102000     | 1,9   |
| 4,7              | 42000      | 102000     | 2,4   |
| 9,4              | 30000      | 56000      | 1,9   |
| 11               | 29000      | 46000      | 1,5   |

## Metodologia

### Reação em solução

O polietileno (aproximadamente 2,5g) foi dissolvido em 60ml de xileno destilado, a 60°C. Após a dissolução a temperatura foi elevada a 139°C, foram adicionados AM e peróxido de dibenzoíla (DBP) e deixado refluxar durante 3h. As reações foram realizadas sob atmosfera inerte. Os produtos foram purificados por precipitação em acetona e foram submetidos à extração com tolueno em um Soxhlet por 16h e secos em estufa a vácuo.

Para determinar a funcionalidade dos copolímeros foi feita a hidrólise dos grupos anidrido dissolvendo-se 0,2g de polímero modificado em 40ml de tolueno a 110°C. Em seguida foram adicionados 0,2ml de água e refluxada por 1h, a fim de transformar os grupos anidrido em grupos ácido. A concentração de grupos ácido foi determinada por titulação utilizando-se uma solução padrão de KOH 0,01N em etanol e fenolftaleína como indicador.

### Reação em estado fundido

As reações foram realizadas em um misturador

fechado Rheomix 600 da Haake e foram utilizados os copolímeros de etileno-octeno da Dow Chemical. A temperatura da reação foi de 180°C e a rotação dos rotores de 60rpm. Foram colocados na câmara de mistura aproximadamente 40g de polímero e após 2,5min foi adicionada uma mistura de AM e peróxido de dicumila (DCP). O polímero permaneceu na câmara de mistura por 10min desde sua adição.

A reação em extrusora foi realizada em uma extrusora Rheocord 9000 da Haake, a 180°C e 60rpm, adicionando-se uma mistura do copolímero com anidrido maleico e peróxido de dicumila, nas seguintes proporções: 2% de AM e 0,1% de DCP em relação a quantidade de polímero utilizada. A temperatura da reação foi de 180°C com rotação da rosca de 60rpm.

### Caracterização

As análises de infravermelho foram realizadas em um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) Mattson, série Galaxy, modelo 3020. Todas as amostras foram analisadas em forma de filme, preparados em uma Prensa Carver Monarch Series, modelo 3710-ASTM, com 5 ton por 1min.

As análises de GPC foram efetuadas em um equipamento GPC modelo Waters 150CVplus, equipado com detector de índice de refração, detector viscosimétrico e três colunas HT3, HT4, e HT6 com poros 10<sup>6</sup>Å, 10<sup>4</sup>Å e 10<sup>2</sup>Å e 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a 145°C, utilizando uma curva de calibração universal, com padrões de poliestireno e polietileno.

## Resultados e discussão

### Determinação da funcionalidade

As reações de funcionalização com anidrido maleico foram realizadas em diversos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefina em que se variou o conteúdo de comonômero e seu tipo. A concentração de anidrido foi mantida constante em 20% e as concentrações de peróxido foram de 2%, 5% e 10%, com o intuito de verificar as melhores condições para que as reações de reticulação e degradação fossem minimizadas. A determinação da funcionalidade foi realizada por titulometria<sup>[14,16]</sup> e por espectroscopia

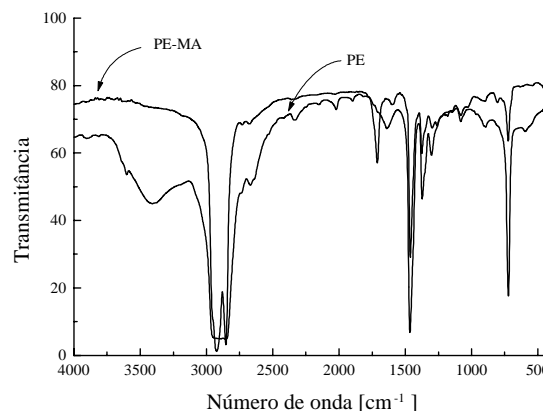


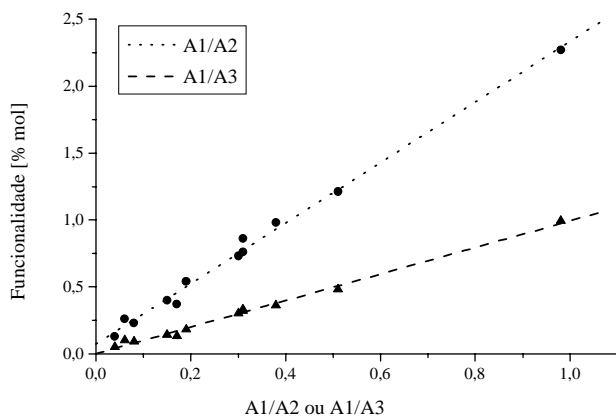
Figura 1. Espectros de infravermelho do copolímero de etileno com 5,4% de hexeno antes e após a reação de funcionalização com anidrido maleico.

na região do infravermelho<sup>[7,14,18]</sup>.

A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho do copolímero de etileno com 19,3% de hexeno, antes e após a reação de funcionalização, os demais copolímeros apresentaram espectros semelhantes. A banda de absorção referente à deformação axial da carbonila do anidrido maleico localiza-se na região de 1850-1790 cm<sup>-1</sup>. Pode ser verificado o surgimento de uma banda na região em 1715-1710 cm<sup>-1</sup> e outra banda em 1780 cm<sup>-1</sup>, características da deformação axial da carbonila de ácido carboxílico, que é resultante da hidrólise ao ar do anidrido<sup>[23]</sup>. A formação do ácido carboxílico não chega a ser um problema, pois a reação é termicamente reversível, como foi mostrado em vários estudos<sup>[8,23]</sup>. Com o aquecimento do polímero, a banda em 1780 cm<sup>-1</sup> desaparece e a banda em torno de 1790 cm<sup>-1</sup> atinge seu máximo.

Alguns autores sugerem a homopolimerização do AM<sup>[5]</sup> e ela pode ser detectada pelo aparecimento de uma banda em 1784 cm<sup>-1</sup> proveniente da carbonila do poli (anidrido maleico)<sup>[8]</sup>. Esta banda não foi observada nos espectros dos polímeros modificados.

Foi denominado de A2 a área da banda em 1460 cm<sup>-1</sup>, característica da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metileno e de A3 a área da banda em 720 cm<sup>-1</sup>, característica da deformação angular assimétrica do mesmo grupo, que foram utilizadas como padrão interno. As áreas das bandas da carbonila foram denominadas de A1. A fim de facilitar a determinação da funcionalidade dos copolímeros foram construídas curvas de calibração utilizando-se os dados fornecidos pela titulação e a relação da área das bandas da carbonila e a dos grupos metileno, como mostra a Figura 2 (gráfico para o copolímero com 17% de octeno). Este gráfico mostrou a existência de uma



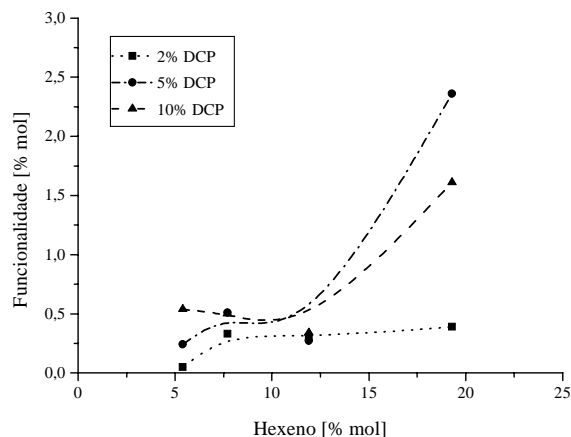
**Figura 2.** Curva de calibração para o copolímero de etileno com 17% de octeno, funcionalidade x A1/A2 (R:0,99627) e funcionalidade x A1/A3 (R:0,99677)

relação linear entre a funcionalidade e as razões das áreas, podendo ser utilizado como curvas de calibração. Não foi observado diferença entre a utilização de A2 ou A3. Estas curvas foram construídas para todos os copolímeros estudados e os valores do fator de correlação (R) para as demais curvas de calibração variaram entre 0,89805 e 0,99840, o que mostra a validade do método de determinação da funcionalidade.

#### Efeito da estrutura dos copolímeros

Na Tabela 2 encontram-se os resultados da funcionalidade e da variação da massa molecular para os copolímeros de etileno-hexeno.

O comportamento da funcionalidade em função do teor de 1-hexeno, para os três níveis de peróxido, pode ser observado na Figura 3. Quando se utilizou 2% de peróxido, a funcionalidade apresentou um pequeno aumento para os copolímeros com teores de 1-hexeno entre 5,4% e 7,7%, a partir deste valor o



**Figura 3.** Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-hexeno sobre a funcionalidade para três níveis de peróxido; AM=20% em massa; T=139°C; solvente xileno.

teor de comonômero não afetou a funcionalidade do copolímero.

Quando a concentração de DBP foi de 5% e 10%, a funcionalidade aparentemente não foi afetada pela variação do teor de 1-hexeno até 11,9%. Para concentrações de 1-hexeno superiores a este valor, a funcionalidade apresentou um aumento acentuado.

O aumento da funcionalidade com o aumento do teor de  $\alpha$ -olefina, suporta a explicação de que a incorporação do AM se dá nos carbonos terciários da cadeia polimérica. O aumento do teor de carbonos terciários, aumenta o número de sítios de ataque do radical alcóxido no meio reacional.

Tem sido proposto que a incorporação do AM na cadeia da poliolefina apresenta o seguinte mecanismo: O peróxido sofre uma decomposição térmica, gerando radicais alcóxidos que podem abstrair átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, formando macrorradicais<sup>[24]</sup>. Os radicais alcóxidos também

**Tabela 2.** Funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1-hexeno.

| Condições experimentais |                  | Teor de 1-hexeno (% em mol) |                 |                |                 |                |                 |                |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                         |                  | 5,4                         |                 | 7,7            |                 | 11,9           |                 | 19,3           |                 |
| AM <sup>a</sup>         | DBP <sup>a</sup> | F <sup>b</sup>              | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> |
| 0                       | 0                | 0                           | 40000           | 0              | 28200           | 0              | 29000           | 0              | 19000           |
| 20                      | 2                | 0,05                        | 31000           | 0,33           | 18000           | 0,3            | 28000           | 0,39           | 16000           |
| 20                      | 5                | 0,24                        | 28000           | 0,51           | —               | 0,27           | —               | 2,36           | —               |
| 20                      | 10               | 0,54                        | —               | 0,50           | 9000            | 0,34           | 18000           | 1,61           | —               |

<sup>a</sup> % massa; <sup>b</sup> funcionalidade, % em mol de unidade monomérica; <sup>c</sup> g/mol.

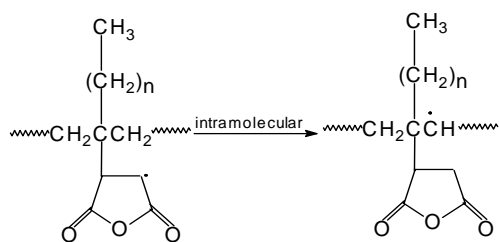
**Tabela 3.** Funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1-octeno.

| Experimental    |                  | Teor de 1-octeno (% em mol) |                 |                |                 |                |                 |                |                 |                |                |                 |
|-----------------|------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| AM <sup>a</sup> | DBP <sup>a</sup> | 2,8                         |                 | 4,1            |                 | 8,8            |                 | 10             |                 | 17             | 24             |                 |
|                 |                  | F <sup>b</sup>              | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> |
| 0               | 0                | 0                           | 31000           | 0              | —               | 0              | 27000           | 0              | 39000           | 0              | 0              | 61000           |
| 20              | 2                | 0,47                        | 33000           | 1,41           | 20000           | 0,18           | 28000           | 0,39           | 40000           | 0,31           | 0,31           | 65000           |
| 20              | 5                | 0,54                        | —               | 1,93           | 16000           | 0,37           | —               | 0,26           | 39000           | 0,21           | 0,21           | 62000           |
| 20              | 10               | 0,89                        | 25000           | 1,6            | —               | 0,44           | 30000           | 0,55           | 48000           | 0,3            | 0,3            | —               |

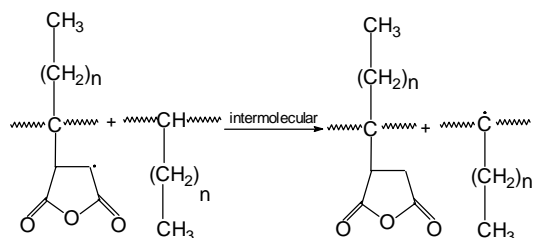
<sup>a</sup> % massa; <sup>b</sup> funcionalidade, % em mol de unidade monomérica; <sup>c</sup> g/mol.

podem abstrair hidrogênio do AM, gerando anidrido radicalar<sup>[25]</sup> ou ainda uma espécie de anidrido na forma de um dímero excitado<sup>[5]</sup>.

O aumento da funcionalidade com o aumento inicial da concentração de peróxido até 5%, pode ser explicado pelo aumento do número de radicais formados no meio reacional. O aumento da concentração de radicais aumenta a velocidade da reação de transferência de cadeia para o polímero formando um radical na cadeia polimérica, mesmo após a incorporação do AM, Eq. 1 e 2. Nesta etapa, as reações de transferência ocorrem com mais facilidade do que as reações de terminação<sup>[9,12,17,25,26]</sup>. Consequentemente, há um aumento da incorporação do monômero.



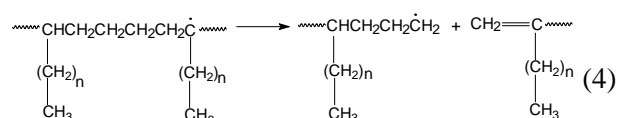
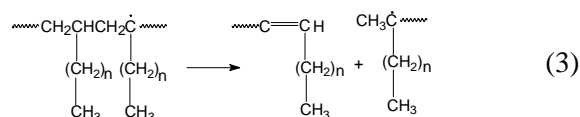
(1)



(2)

Com o aumento da concentração de peróxido, houve um decréscimo da massa molecular dos copolímeros de etileno-hexeno. Este decréscimo da massa molecular

pode ser um indicativo da existência da reação lateral de cisão  $\beta$  (Equação 3) durante a reação de funcionalização para estes copolímeros. A reação de cisão  $\beta$  é um sinal da formação de radicais terciários, pois quando as ramificações estão separadas por um único átomo de carbono, após a quebra da cadeia há formação de um novo radical terciário<sup>[27]</sup>. Entretanto, os copolímeros estudados apresentam suas ramificações separadas por mais de um átomo de carbono. Sendo assim é possível que a cisão de cadeia leve à formação de um radical primário, que é muito reativo (Equação 4)<sup>[27]</sup>. Após a formação destes novos radicais poliméricos pode ocorrer a incorporação de AM, fato que justifica o aumento da funcionalidade, mesmo com a existência desta reação lateral.



Nas Tabelas 3 e 4 são mostrados os resultados da funcionalidade e da variação da massa molecular para os copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno, respectivamente.

O comportamento da funcionalidade em função do percentual de 1-octeno pode ser visto na Figura 4. A funcionalidade aumentou acentuadamente até 4,5% de 1-octeno, depois decresceu e permaneceu constante. No caso do copolímero com 24% de octeno, para a concentração de 5% e 10% de DBP, a funcionalidade foi mais alta que a dos copolímeros com menor teor de  $\alpha$ -olefina. Este copolímero apresentou

**Tabela 4:** Funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1-deceno.

| Condições experimentais |                  | Teor de 1-deceno (% em mol) |                 |                |                 |                |                 |                |                 |
|-------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| AM <sup>a</sup>         | DBP <sup>a</sup> | 1,6                         |                 | 4,7            |                 | 9,4            |                 | 11             |                 |
|                         |                  | F <sup>b</sup>              | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> | F <sup>b</sup> | Mn <sup>c</sup> |
| 0                       | 0                | 0                           | 53000           | 0              | 42000           | 0              | 30000           | 0              | 29000           |
| 20                      | 2                | 0,13                        | -               | 0,5            | 38000           | 0,1            | 31000           | 0,13           | 35000           |
| 20                      | 5                | 0,41                        | 47000           | 0,61           | 38000           | 0,2            | -               | 0,15           | -               |
| 20                      | 10               | 0,15                        | 52000           | 0,41           | 55000           | 0,3            | -               | 0,55           | -               |

<sup>a</sup> % massa; <sup>b</sup> funcionalidade, % em mol de unidade monomérica; <sup>c</sup> g/mol.

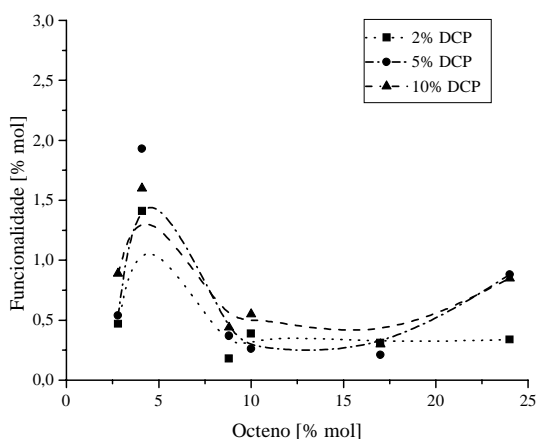
o segundo maior teor de funcionalidade, entre todos os copolímeros de octeno. Neste caso poderia estar ocorrendo a incorporação de AM em outros pontos da cadeia, como nos carbonos secundários. Outro fato que deve ser levado em consideração é a estrutura deste copolímero que apresenta ramificações longas, além das ramificações de hexila. É possível que esta estrutura apresente conformações onde os pontos de ataque do radical estejam mais favorecidos.

A Figura 5 mostra que o comportamento da funcionalidade em função do teor de deceno é semelhante ao comportamento dos copolímeros de octeno. Aparentemente, neste caso, também ocorre um máximo de funcionalidade com 4,7% de deceno. Para 10% de peróxido e 11% de deceno a funcionalidade aumentou.

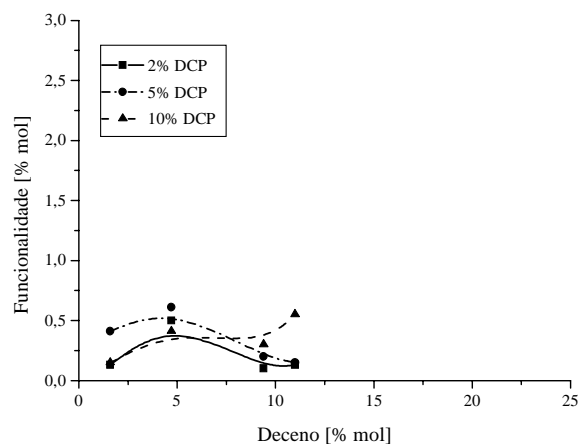
Para os copolímeros de etileno com 1-octeno e com 1-deceno, o aumento da funcionalidade, com o aumento do teor de comonômero é limitado. Para concentra-

ções de  $\alpha$ -olefina entre 4% e 10%, a funcionalidade decresce. Este decréscimo ocorre nos três níveis de peróxido estudados e poderia ser explicado pela existência de impedimento estérico ao carbono terciário, causado pelas ramificações de hexila e octila. Com o aumento do teor de ramificação, estas ficam mais próximas, dificultando o ataque dos radicais alcóxidos no novelo polimérico.

Um parâmetro adicional que influencia a seletividade do radical peróxido está relacionada a fatores estéricos<sup>[27]</sup>. Os efeitos estéricos são especialmente importantes em sistemas ramificados. Tem sido proposto que as reações de acoplamento em EPR podem ter impedimentos estéricos, necessitando rotações bem definidas e concertadas antes do acoplamento ser efetuado<sup>[28]</sup>. De acordo com estas considerações, é possível que as ramificações de hexila e octila, sejam responsáveis pelo surgimento



**Figura 4.** Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-octeno sobre a funcionalidade para três níveis de peróxido; AM=20% em massa; T=139°C; solvente xileno.

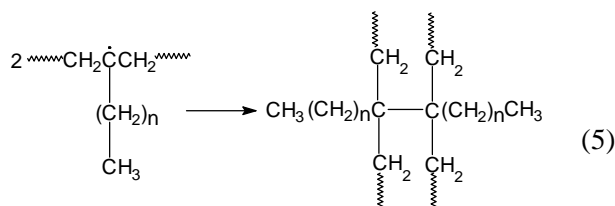


**Figura 5.** Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-deceno sobre a funcionalidade para três níveis de peróxido; AM=20% em massa; T=139°C; solvente xileno.

de impedimento estérico, durante a reação de funcionalização. Nos copolímeros com maior teor de  $\alpha$ -olefina que apresentaram funcionalidade inferior aos copolímeros com teores mais baixos, as ramificações estão mais próximas e podem estar dificultando o ataque dos radicais alcóxidos, impedindo a formação de sítios radicalares na cadeia polimérica, resultando em uma baixa incorporação de anidrido maleico, se comparado com copolímeros com teores mais baixos.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3 para os copolímeros de etileno-octeno, parece que o efeito da concentração de peróxido é mais pronunciado na variação da funcionalidade, do que nas reações laterais de cisão ou de extensão de cadeia. Houve um aumento significativo da funcionalidade, enquanto que a massa molecular, praticamente não variou.

O copolímero com baixo teor de octeno (2,8%) apresentou um ligeiro decréscimo da massa molecular, enquanto que os demais apresentaram um ligeiro aumento. Os copolímeros com 4,7% e 11% de 1-deceno apresentaram um pequeno aumento em sua massa molecular, quando foi aumentada a concentração de peróxido. As reações de acoplamento ocorrem preferencialmente em carbonos secundários, como mostra a Equação 5. Os copolímeros com 1,6% e 9,4% de 1-deceno não apresentaram uma variação significativa da massa molecular com o aumento da concentração de peróxido.



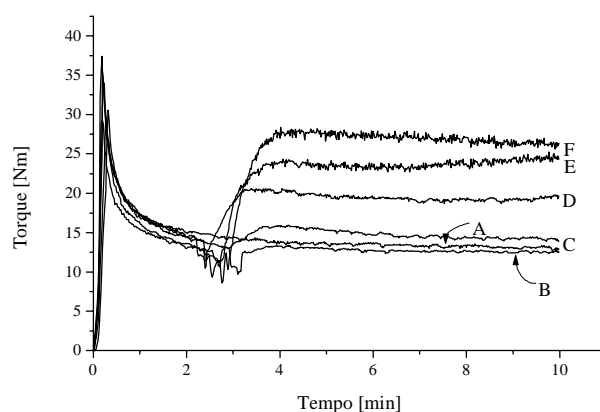
O ligeiro aumento da massa molecular do copolímero com 11% de 1-deceno poderia ser um indicativo da ocorrência do impedimento estérico associado aos carbonos terciários, fazendo com que a formação do radical ocorra em um carbono secundário, levando ao acoplamento. O aumento da massa molecular destes copolímeros não foi acentuado, sugerindo que a extensão de cadeia não ocorreu em grande escala, não havendo formação de reticulados. A ausência de reticulação também pode ser observada pela solubilidade dos copolímeros em tolueno a quente, que foi observado nestes casos.

### Reação em estado fundido

As reações em estado fundido foram realizadas somente com os copolímeros de etileno-octeno comerciais Affinity e Engage, pois a quantidade de material necessária é grande e a reação de obtenção dos copolímeros no laboratório é em pequena escala. A realização das reações em estado fundido teve como objetivo comparar a funcionalidade nos diferentes métodos, tendo em vista que o processo em estado fundido é o mais utilizado<sup>[14,18]</sup>. Neste processo de funcionalização foi estudado o efeito da concentração de peróxido e o efeito da variação simultânea da concentração de anidrido e de peróxido na funcionalidade. Durante a reação foi realizado o acompanhamento da variação do torque, que pode ser utilizada como um indicativo das reações de degradação ou reticulação.

Os polímeros modificados em câmara de mistura apresentaram uma variação na coloração do branco ao amarelo e a intensidade da coloração aumentou com o aumento da concentração de peróxido. A coloração provavelmente é devida à interação do AM, que é um forte receptor de elétrons, resultando na formação de complexos coloridos<sup>[29]</sup>

O estudo do efeito da concentração de peróxido foi realizado a uma concentração de AM constante em 2% em massa e a concentração de peróxido foi variada entre 0,1% e 1,0%. Na Figura 6 é mostrada a variação do torque de mistura para o copolímero de etileno com 24% de octeno, em função da concentração de peróxido, cujo torque máximo do copolímero processado ao final de 10min foi de 12,88 Nm e do copolímero modificado foi de 25,61Nm. O copolímero com 10% de octeno apresentou comportamento semelhante, sendo que o torque máximo do



**Figura 6:** Efeito da variação da concentração de peróxido no torque do copolímero de etileno com 24% de octeno; AM=2%, T=180°C, 60rpm. a) Engage, b) 0,1% DCP, c) 0,2% DCP, d) 0,5% DCP, e) 0,7% DCP, f) 1% DCP

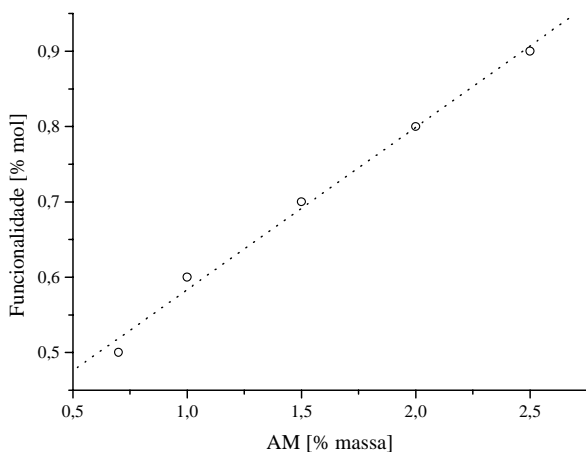
**Tabela 5.** Efeito da concentração de anidrido e de peróxido na funcionalidade no copolímero com 24% de octeno.

| AM <sup>a</sup> | DCP <sup>b</sup> | F <sup>c</sup> |
|-----------------|------------------|----------------|
| 0,7             | 0,07             | 0,50           |
| 1,0             | 0,1              | 0,60           |
| 1,5             | 0,15             | 0,70           |
| 2,0             | 0,20             | 0,80           |
| 2,5             | 0,25             | 0,90           |

<sup>a</sup> teor de anidrido maleico, % massa; <sup>b</sup> teor de peróxido, % massa; <sup>c</sup> funcionalidade, % mol.

material de partida foi de 6,96 Nm e do produto modificado foi de 23,52 Nm. O aumento acentuado do torque com o aumento da concentração de peróxido para estes copolímeros, também é um indicativo da ocorrência de reação de extensão de cadeia, pois o aumento da concentração de peróxido é responsável pelo aumento da concentração de radicais no meio reacional, aumentando a probabilidade das reações de acoplamento entre os macrorradicais. Nos dois casos os polímeros reticularam não sendo possível determinar a funcionalidade.

Foi realizado um estudo do efeito da variação da concentração de anidrido e de peróxido na funcionalização, mantendo a razão entre eles constante (igual a 10) como mostra a Tabela 5. Não foi possível calcular a funcionalidade do copolímero de etileno com 10% de octeno, pois este copolímero reticulou. Os resultados da funcionalidade em função da concentração de anidrido maleico para o copolímero com 24% de octeno podem ser observados na Figura 7. A funcionalidade deste copolímero aumenta linearmente com o aumento da concentração de AM e de peróxido.



**Figura 7.** Efeito da concentração de anidrido e peróxido na funcionalização do copolímero de etileno com 24% de octeno.

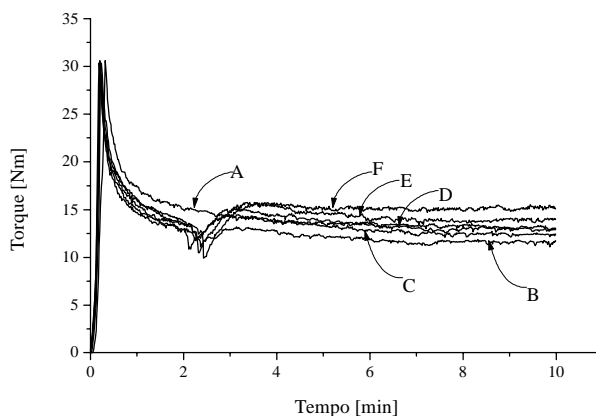
**Tabela 6.** Efeito do tipo de processo na funcionalidade do copolímero de etileno com 24% de octeno.

| Processo       | Solução | Misturador | Extrusora |
|----------------|---------|------------|-----------|
| F <sup>a</sup> | 0,03    | 0,15       | 0,36      |

<sup>a</sup> funcionalidade, % em mol; AM=2%; DCP=1%; temperatura 180°C; tempo 10min.

O torque dos copolímeros também aumentou, porém não tão acentuadamente como no estudo da variação de peróxido a uma concentração constante de AM. A Figura 8 apresenta o resultado da variação do torque para o copolímero de etileno com 24% de octeno, onde o torque máximo ao final da reação foi de 15,24 Nm. O copolímero com 10% de octeno apresentou comportamento semelhante com o torque máximo de 11,65 Nm. Embora haja um aumento da concentração de radicais proporcionado pelo aumento da concentração de peróxido, a presença de uma maior quantidade de AM aumenta a probabilidade da ocorrência da reação de incorporação do AM, desfavorecendo as reações de acoplamento dos macrorradicais. No entanto, o copolímero com 10% de octeno reticulou não sendo possível determinar a sua funcionalidade. É possível que a estrutura do copolímero com 24% de octeno, que contém ramificações longas, favoreça seu processamento e homogeneidade da mistura, facilitando a incorporação de AM em detrimento da reticulação.

As reações de funcionalização com AM foram realizadas em solução, em câmara de mistura e em extrusora, com as mesmas concentrações de AM e peróxido, a fim de comparar os três processos. Pode ser verificado, na Tabela 6, que o valor da funcionalidade do copolímero com 24% de octeno, modificado



**Figura 8.** Efeito da variação da concentração de peróxido e de anidrido no torque do copolímero de etileno com 24% de octeno; AM=0,7% a 2,5%, T=180°C, 60rpm A) Engage, B) 0,07% DCP, C) 0,1% DCP D) 0,15% DCP, E) 0,2% DCP e F) 0,25% DCP.



em câmara de mistura, é superior ao valor da funcionalidade obtida em solução. Este fato pode ser devido à presença do solvente na reação em solução, pois foi proposto que os alquilbenzenos, como o xileno, podem formar radicais livres, na presença de iniciadores<sup>[24]</sup>. Desta maneira, o xileno pode ser um sítio de ataque do radical, concorrendo com as demais espécies do meio reacional, formando um radical menos reativo, diminuindo assim a concentração de iniciador na solução, limitando parcialmente a reação de incorporação.

Ao comparar a funcionalidade do copolímero com 24% de octeno em câmara de mistura e em extrusora pode ser verificado que em extrusora, a funcionalidade foi superior em relação aos outros processos. Este resultado é mostrado na Tabela 6. A funcionalidade mais alta obtida em extrusora pode estar relacionada a uma maior homogeneidade do sistema e/ou ao maior nível de cisalhamento.

## Conclusões

A avaliação do efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-hexeno mostrou que a funcionalidade aumenta com o aumento do teor de comonômero, sugerindo que a incorporação se deu nos carbonos terciários. A funcionalidade dos copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno aparentemente aumenta com o aumento do teor de  $\alpha$ -olefina até um máximo de 5%, para todos os níveis de peróxido estudados e decresce com teores de comonômero entre 5% e 10%, acima de 10% de  $\alpha$ -olefina a funcionalidade se manteve constante. O decréscimo da funcionalidade pode estar associado a efeitos de impedimento estérico, causados pelas ramificações de hexila e octila. A alta funcionalidade do copolímero com 24% de octeno pode ser devido à incorporação do AM em outros pontos da cadeia, além dos carbonos terciários e à estrutura deste copolímero que apresenta ramificações longas, além das ramificações de hexila na cadeia principal.

A avaliação da massa molecular mostrou que o aumento da concentração de peróxido decresce a massa molecular dos copolímeros de etileno-hexeno, reação que ocorre preferencialmente nos carbonos terciários. Para os copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno, a massa molecular praticamente não foi alterada, quando se utilizou baixa concentração de peróxido (2% e 5%), entretanto, ao utilizar 10%

de peróxido, houve um ligeiro aumento da massa molecular, provavelmente devido a reações entre os carbonos secundários. Possivelmente a massa molecular não é muito afetada devido à menor formação de radicais nas cadeias com 1-octeno e 1-deceno do que no copolímero com 1-hexeno.

O estudo da funcionalização em estado fundido mostrou que o torque dos copolímeros comerciais (Affinity e Engage) aumentou acentuadamente com o aumento da concentração de peróxido, indicando a ocorrência de reações de acoplamento ou reticulação. A funcionalidade foi maior quando as reações foram realizadas em extrusora, seguida pela reação em câmara de mistura e pela reação em solução.

## Agradecimentos:

Os autores agradecem ao CNPq, PADCT-NM, CAPES e FAPERGS pelo suporte financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Walsh, D. J. - Adv. Polym. Sci., 70, 119 (1985)
2. Datta, N. K. - Plast. Rubber Proc. Appl., 3, 237 (1983)
3. Smets, G. Roovers, J. e Van Humbeek, W. - J. Appl. Polym. Sci., 5, 149 (1961)
4. Schellenberg J., Hamann, B. e Kaltmasser, H. - Ang. Makromol. Chem., 130, 99 (1985)
5. Gaylord, N. G. e Mehta, R. - J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 26, 1189 (1988)
6. Gaylord, N. G., Mehta, R. e Mehta M. - J. Appl. Polym. Sci., 33, 2558 (1987)
7. Ruggeri, G. e Petraghani A. - Eur. Polym. J. 19, 863 (1983)
8. Pinazzi, C., Danjard, J. -C. e Pautrat, R. - Rub. Chem. Technol., 36, 282 (1963)
9. Singh, R. P. - Prog. Polym. Sci., 17, 251 (1992)
10. Borggreve, R., J. M. e Gayman, R. J. - Polymer, 30, 63 (1989)
11. Immirzi, B., Lanzetta, N., Laurienzo, P. Maglio, G. Malinconico, M., Martuscelli, B. e Palumbo, R. - Makromol. Chem., 188, 951 (1987)

12. Rengarajan, R. Vivic, M. e Lee, S. - Polymer, 30, 933 (1989)
13. Minoura, Y., Ueda, M., Mizunuma, S. e Oba, M. - J. Appl. Polym. Sci., 13, 1625 (1969)
14. Liu, N. C., Baker, W. E. e Russell, K. E. - J. Appl. Polym. Sci., 41, 2285 (1990)
15. Gaylord, G. e Mehta, R. - J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 20 481 (1982)
16. Gaylord, N. G., Mehta, R., Kumar, V. e Tazi, M. - J. Appl. Polym. Sci., 38, 359 (1989)
17. Liu, N. C., Baker, W. E. e Russell, K. E. - J. Appl. Polym. Sci., 41, 2285 (1990)
18. De Roover, B., Sclavons, M, Carlier, V., Devaux J., Legras, R. e Momtz, A. - J. Polym. Sci.: Part A: Pol. Chem., 33, 829-842 (1995)
19. Russell, K. E. e Kelusky, E.C. - J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 26, 2273 (1988)
20. Watanabe, Y. e Hatakeyama, T. - J. Appl. Polym. Sci., 37,1141 (1989)
21. Sundardi, F., Kadariah, e Martianta, I. - J. Appl. Pol. Sci., 28, 3123 (1983)
22. Flory, P. J. - Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., (1953)
23. Sclavons, M. - J. Appl. Polym. Sci., 62, 1205-1210 (1996)
24. Gabara, W. e Porejko, S. - J. Polym. Sci.: Part A-1, 5, 1539 (1967)
25. Samay, G. - J. Polym. Sci., 56 1423 (1995)
26. Joshi, S. G. e Natu, A.A. - Ang. Makromol. Chem., 143, 1986 (1986)
27. Loan,L. D. - J. Polym. Sci.. ,A2, 3053 (1964)
28. Sajkiewicz, P. e Phillips, P. J. - J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 33, 856-862 (1996)
29. Gaylord, N. G., Mehta, R., Mohan, D. R. e Kumar, V. - J. Appl. Polym. Sci., 44, 1841 (1992)

*Recebido: 02/02/98*  
*Aprovado: 30/06/98*